

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/46274 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/06,
C08L 23/10

E-08960 Barcelona (ES). STRICKER, Florian [DE/DE];
Schröderstrasse 34, 69120 Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12511

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, 67056
Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2000 (11.12.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 130.6 21. Dezember 1999 (21.12.1999) DE
100 04 660.6 3. Februar 2000 (03.02.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Carl-
Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUHM, Jürgen
[DE/DE]; Friesenstrasse 16, 67063 Ludwigshafen
(DE). RAUSCHENBERGER, Volker [DE/DE]; Schu-
mannstrasse 18, 67304 Eisenberg (DE). LILGE, Dieter
[DE/DE]; Max-Planck-Str. 7, 67117 Limburgerhof (DE).
HINGMANN, Roland [DE/ES]; Angel Guimera, 14 H,

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PARTLY CRYSTALLINE PROPYLENE POLYMERISATE COMPOSITION FOR PRODUCTION OF BIA-
XIAL-STRETCHED POLYPROPYLENE FILMS

(54) Bezeichnung: TEILKRISTALLINE PROPYLENPOLYMERISAT-ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG VON
BIAXIAL GERECKTEN POLYPROPYLENFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to a partly crystalline propylene polymerisate composition which is produced by polymerisation of propylene, ethylene and/or C₄-C₁₈ alk-1-enes, whereby at least 50 mol. % of the contained monomer units are derived from propylene and at least 20 wt. % of the propylene polymerisate composition arises from polymerisation by means of metallocene catalysts, with a melting temperature T_M in the range from 65 °C to 170 °C. The partly crystalline propylene polymerisate composition may be broken down into from 65 to 85 wt. % of a main component A, from 10 to 35 wt. % of a further component B and from 0 to 25 wt. % of a further component C, whereby the fraction for components A, B and C may be determined by a TREF (Temperature Rising Elution Fractionation).

(57) Zusammenfassung: Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, hergestellt durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen, wobei mindestens 50 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind und mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erfolgte, mit einer Schmelztemperatur T_M im Bereich von 65 °C bis 170 °C, wobei sich die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in von 65 bis 85 Gew.-% einer Hauptkomponente A, von 10 bis 35 Gew.-% einer Nebenkomponente B und von 0 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomponente C zerlegen läßt und man zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C eine TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durchführt.

WO 01/46274 A1

Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zur Herstellung von biaxial gereckten Polypropylenfolien

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hergestellt durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen, wobei mindestens
10 50 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind und mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erfolgte,

15 mit einer Schmelztemperatur T_M im Bereich von 65°C bis 170°C,

wobei die Schmelztemperatur T_M durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach ISO-Norm 3146 durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/min einer vorher aufgeschmolzenen Probe
20 bestimmt und in °C gemessen wird und das Maximum der erhaltenen Kurve darstellt,

und sich die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in
25

von 65 bis 85 Gew.-% einer Hauptkomponente A,

von 10 bis 35 Gew.-% einer Nebenkomponekte B und

30 von 0 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomponekte C

zerlegen läßt,

wobei man zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C
35 eine TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durchführt, bei der man die Polymerisate zunächst in siedendem Xylol löst, anschließend die Lösung mit einer Kühlrate von 10°C/h auf 25°C abkühlt und dann mit steigender Temperatur zunächst den bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ in Xylol löslichen Anteil der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung löst und vom verbleibenden Feststoff
40 abtrennt und anschließend mit steigender Temperatur bei allen höheren Temperaturen 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C und 125°C die im Temperaturintervall zwischen dieser Elutionstemperatur und der vorhergehenden
45 Elutionstemperatur löslichen Fraktionen eluiert und diejenigen Fraktionen bei der weiteren Auswertung berücksichtigt, deren Masseanteil an der eingewogenen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung

2

mindestens 1 Gew.-% beträgt, und von allen zu berücksichtigenden Fraktionen die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol mißt,

5 und die Hauptkomponente A von allen Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\,000$ g/mol aufweisen,

10 die Nebenkomponekte B von der Fraktion gebildet wird, die bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert wird, und

die Nebenkomponekte C von allen Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine
15 mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000$ g/mol aufweisen.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, die Verwendung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zur
20 Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern sowie die Folien, Fasern und Formkörper aus dieser Zusammensetzung.

Unter der Bezeichnung Polypropylen werden im Allgemeinen eine Vielzahl unterschiedlicher Polymerisate verstanden, die alle
25 gemeinsam haben, daß sie zu einem wesentlichen Teil aus dem Monomer Propylen aufgebaut wurden. Die verschiedenen Polypropylene werden in der Regel durch koordinative Polymerisation an Katalysatoren aus Übergangsmetallen erhalten, die die Monomere überwiegend geordnet in eine wachsende Polymerkette einbauen.

30

Mit den üblichen Koordinationskatalysatoren erhält man bei der Polymerisation von Propylen Polymerketten, die an jedem zweiten Kohlenstoffatom eine Methylseitengruppe aufweisen. Die Polymerisation verläuft also regioselektiv. Je nach Orientierung der
35 Monomere beim Einbau in die Kette werden verschiedene stereochemische Konfigurationen erhalten. Sind die Monomere beim Einbau jeweils gleich angeordnet, befinden sich dann in der Polymerkette alle Methylseitengruppen auf der selben Seite der Hauptkette. Man spricht von isotaktischem Polypropylen. Werden die Monomere mit
40 jeweils alternierender räumlicher Orientierung in die Kette eingebaut, bezeichnet man das erhaltene Polypropylen als syndiotaktisch. Beide stereoregulär aufgebauten Typen sind teilkristallin und weisen somit eine Schmelztemperatur auf.

45 Da die Koordinationskatalysatoren die Propylen-Monomere jedoch nicht absolut einheitlich einbauen, sondern manche Monomere anders einfügen als die Mehrheit der anderen, weisen die gebilde-

3

ten Polymerketten gegenüber der vorherrschenden Anordnung jeweils „Fehler“ auf. Deren Anzahl kann erheblich variieren.

Je länger die fehlerfrei aufgebauten Sequenzen der Polymerketten
5 sind, desto leichter kristallisieren die Ketten und desto höher
sind die Kristallinität und die Schmelztemperatur des Polypropy-
lens.

Sind die Methylseitengruppen stereochemisch unregelmäßig angeord-
10 net, bezeichnet man die Polypropylene als ataktisch. Diese sind
vollständig amorph und weisen somit keinen Schmelzpunkt auf.

In technischem Maßstab wird Polypropylen zur Zeit meistens mit
heterogenen Katalysatoren auf Basis von Titan hergestellt, wobei
15 ein überwiegend isotaktisches Polymerisat erzeugt wird. Diese
Katalysatoren, für die sich die Bezeichnung Ziegler-Natta-Kataly-
satoren eingebürgert hat, weisen mehrere unterschiedliche polyme-
risationsaktive Zentren auf. Die Zentren unterscheiden sich dabei
sowohl in ihrer Stereospezifität, d.h. darin, wieviele „Fehler“
20 die entstandenen Ketten aufweisen, als auch darin, wie hoch die
mittlere Molmasse der gebildeten Ketten ist. Als überwiegende
Fehler werden jeweils Stereofehler beobachtet, d.h. einzelne Pro-
pylen-Monomere wurden syndiospezifisch anstatt isospezifisch ein-
gebaut. Das Resultat der Polymerisation mit solchen heterogenen
25 Katalysatoren ist also eine Mischung verschiedener Polymerketten,
die sich sowohl in ihrer Stereochemie als auch in ihrer Molmasse
unterscheiden.

Im Gegensatz zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren sind Metallocene
30 polymerisationsaktive Verbindungen, die nur ein eindeutig charak-
terisierbares Polymerisationszentrum aufweisen. Man erhält Poly-
merketten, die sowohl in der Stereochemie als auch in der Mol-
masse einheitlich sind. Die durch Metallocenkatalysatoren gebil-
deten Polypropylene unterscheiden sich von denen der heterogenen
35 Katalysatoren auch dadurch, daß als überwiegende Fehlstelle im
Kettenaufbau nicht Stereofehler sondern Regiofehler auftreten,
d.h. bei diesen Polypropylenen trägt nicht mehr exakt jedes zwei-
ten Kohlenstoffatom eine Methylseitengruppe.

40 Die durch Metallocenkatalyse erhaltenen Polypropylene ermöglichen
es also, Folien, Fasern und Formkörpern mit neuartigen Eigen-
schaftskombinationen herzustellen.

4

Ein wesentliches Anwendungsgebiet für Polypropylene sind Folien, insbesondere biaxial gereckten Folien, die häufig auch als BOPP-("Biaxial Orientiertes Polypropylen-")Folien bezeichnet werden.

5

Eine generelles Ziel für fast alle Entwicklungen auf dem Gebiet der Polypropylene ist es gewesen, die löslichen Anteile der eingesetzten Polymerisate zu verringern. Möglich ist dies häufig durch die Verwendung optimierter konventioneller Ziegler-Natta-

- 10 Katalysatoren. Dadurch werden zum einen die organoleptischen Eigenschaften verbessert, was vorteilhaft für Anwendungen im medizinischen und Nahrungsmittelsektor ist, und zum anderen wirkt sich dies positiv auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Steifigkeit, aus. Für die Herstellung von biaxial
15 gereckten Polypropylen-Folien lassen sich solche Polypropylene mit abgesenkten löslichen Anteile allerdings nicht einsetzen, da sie sich nicht bzw. nur schlecht zu den Folien verarbeiten lassen.

- 20 Mit Metallocenkatalysatoren hergestellte Polymerisate weisen an sich nur einen sehr geringen Gehalt an löslichen Anteile auf. Es besteht deshalb ein verstärktes Interesse daran, Propylenpolymerisate zu finden, die sich gut zu BOPP-Folien verarbeiten lassen und durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erhalten
25 wurden.

- Die EP-A 745 638 offenbart biaxial orientierte Polypropylenfolien, deren Basisschicht aus einem mittels Metallocen-Katalysator hergestellten Polypropylen besteht. Dieses Polypropylen weist
30 eine mittlere isotaktische Blocklänge von größer 40, einen n-heptanlöslichen Anteil von kleiner 1 % und eine enge Molmassenverteilung auf.

- Die EP-A 905 173 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
35 biaxial orientierte Folien, bei dem isotaktische Polypropylene eingesetzt werden, die mindestens 0,5 % 2,1-Insertionen, mindestens 96 % meso-Pentaden und mindestens 99% meso-Diaden enthalten und mittels eines verbrückten, substituierte Indengruppen enthaltenden Metallocenkomplexes hergestellt wurden, sowie die erhaltenen
40 biaxial orientierten Folien.

- Die WO 99/58587 beschreibt zur Herstellung von biaxial orientierten Polypropylenfolien geeignete, durch Metallocenkatalyse hergestellte Propylenhomopolymerisate mit einer breiten Molmasseverteilung, die durch Polymerisation in einer Reaktorkaskade durch
45 Variation der Konzentration eines Kettenübertragungsreagenzes hergestellt werden können.

5

Die in diesen Dokumenten beschriebenen, mit Metallocenen hergestellten Propylenpolymerisate ermöglichen zwar die Herstellung von biaxial gereckten Folien, die Verarbeitbarkeit ist aber noch verbesserungswürdig. Insbesondere das Verarbeitungsfenster, d.h. der Temperaturbereich, in dem eine störungsfrei ablaufende Herstellung von biaxial gereckten Polypropylen-Folien möglich ist, ist zu schmal. Ein möglichst breites Verarbeitungsfenster wird unter anderem deshalb angestrebt, damit der Produktionsprozeß nicht zu empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert.

10

Die WO 98/10016 beschreibt teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, die sowohl eine Propylenhomopolymerisat-Komponente als auch eine Propylencopolymerisat-Komponente enthalten. Hergestellt werden die Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen durch Verwendung eines Metallocen-Katalysatorsystems, das mindestens zwei verschiedene Metallocene enthält und in mindestens zwei Polymerisationsstufen polymerisiert wird, wobei in einer Stufe das Propylenhomopolymerisat und in einer anderen Stufe das Propylencopolymerisat mit einem geringen Anteil an Comonomer hergestellt wird. Diese Zusammensetzungen besitzen gegenüber normalen Metallocen-Polypropylenen eine verbreiterte Molmassenverteilung und eine verbreiterte Zusammensetzungsverteilung (siehe auch A. K. Mehta, M. C. Chen, J. J. McAlpin, „Potential Film Applications of Metallocene-based Propylene Polymers from Exxpol Catalysts“, eds.: G. M. Benedikt, B. L. Goodall, Plastic Design Library, 1998). Sie sind für die Herstellung von orientierten Folien geeignet, haben einen relativ breiten Verarbeitungsbereich und lassen sich bei niedrigeren Temperaturen recken als konventionelle Polypropylene. Nachteilig ist jedoch, daß die Herstellung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen aufwendig ist. Außerdem besteht Bedarf an einem noch breiteren Verarbeitungsfenster.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen zu entwickeln, die sich gut zu BOPP-Folien verarbeiten lassen und einen möglichst hohen Anteil an durch Metallocenkatalyse hergestellten Polymerisaten aufweisen. Diese Polymerisate sollten mit einem möglichst wenig aufwendigen Verfahren zugänglich sein, einen nur sehr geringen Anteil an löslichen Anteilen enthalten, ein breites Verarbeitungsfenster zu biaxial gereckten Folien haben und BOPP-Folien mit guten Eigenschaften, insbesondere einer hohen Steifigkeit und einer guten Barrierewirkung liefern.

45

6

Demgemäß wurden die eingangs definierte teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung gefunden sowie Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, die Verwendung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern sowie die Folien, Fasern und Formkörper aus dieser Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wird durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen hergestellt. Unter der Bezeichnung C₄-C₁₈-Alk-1-ene sollen lineare oder verzweigte Alk-1-ene verstanden werden, die von vier bis achtzehn Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt sind lineare Alk-1-ene. Insbesondere sind Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en oder Gemische aus diesen Comonomeren zu nennen, wobei bevorzugt Ethylen oder But-1-en verwendet wird. Die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung enthält mindestens 50 mol-% an Monomereinheiten, die durch Polymerisation von Propylen entstanden sind. Bevorzugt ist der Gehalt an von Propylen abgeleiteten Monomereinheiten mindestens 70 mol-% und insbesondere mindestens 85 mol-%. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kann aber auch als einziges Monomer Propylen eingesetzt worden sein, d.h. die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kann ein Propylenhomopolymerisat sein. Falls ein oder mehrere Comonomere verwendet wurden, kann es sein, daß die ganze Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine im wesentlichen gleiche Comonomerverteilung im Sinne von statistischen Copolymerisaten besitzt. Es kann aber auch sein, daß es sich wie bei den sogenannten Propylen-Impactcopolymerisaten um eine Mischung verschiedener Komponenten handelt, die unterschiedliche Comonomergehalte aufweisen.

Erfindungsgemäß werden mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erhalten. Bevorzugt liegt der Anteil des Metallocen-Polypropylens bei mindestens 50 Gew.-% und insbesondere bei mindestens 80 Gew.-%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Polymerisation der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Metallocenkatalysatoren.

Unter Metallocenkatalysatoren sollen alle Katalysatorsysteme verstanden werden, die mindesten eine Metallocenverbindung enthalten. Metallocene sind hierbei alle Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben.

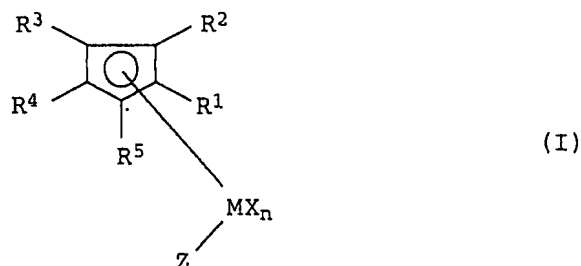
7

Erfindungsgemäß geeignete Metallocenkatalysatoren enthalten als aktive Bestandteile in der Regel

A) mindestens einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I)

5

10



15 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

20

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,

25

n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

30 R⁶ und R⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

35 die Reste X gleich oder verschieden sind,

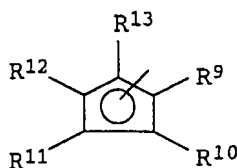
R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

40

45 R⁸ C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl sein kann und

8

5 Z für X oder steht,

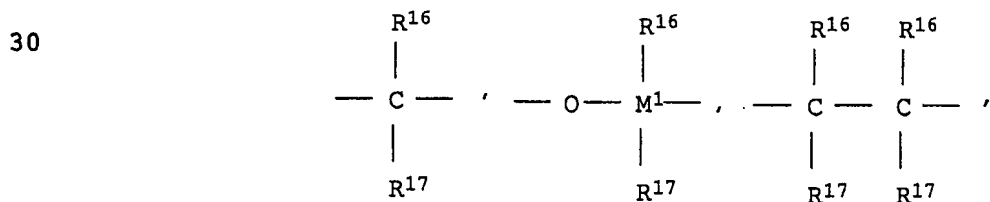
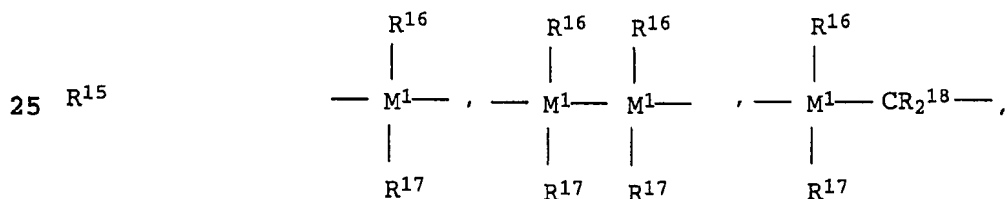


wobei die Reste

10 R⁹ bis R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen
15 können, oder Si(R¹⁴)₃ mit

R¹⁴ C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl bedeuten,

20 oder wobei die Reste R⁴ und Z gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵-A- bilden, in der



35 = BR¹⁶, = AlR¹⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
= NR¹⁶, = CO, = PR¹⁶ oder = P(O)R¹⁶ ist,

wobei

40 R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryl-
45 gruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine

9

C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

5

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

10 A

—O—, —S—, >NR^{19} oder >PR^{19} bedeuten, mit

R¹⁹

C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₈-Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

15

R²⁰

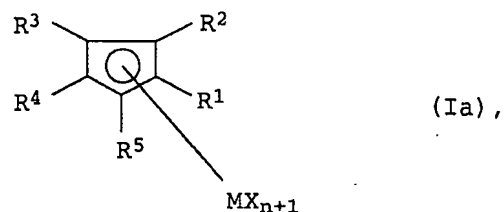
Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl

20 oder wobei die Reste R⁴ und R¹² gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵-bilden.

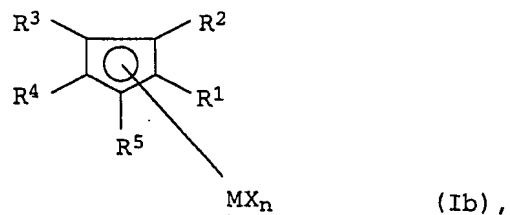
Bevorzugt sind die Reste X in der allgemeinen Formel (I) gleich.

25 Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind

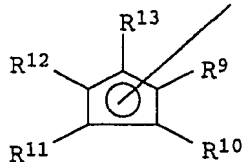
30



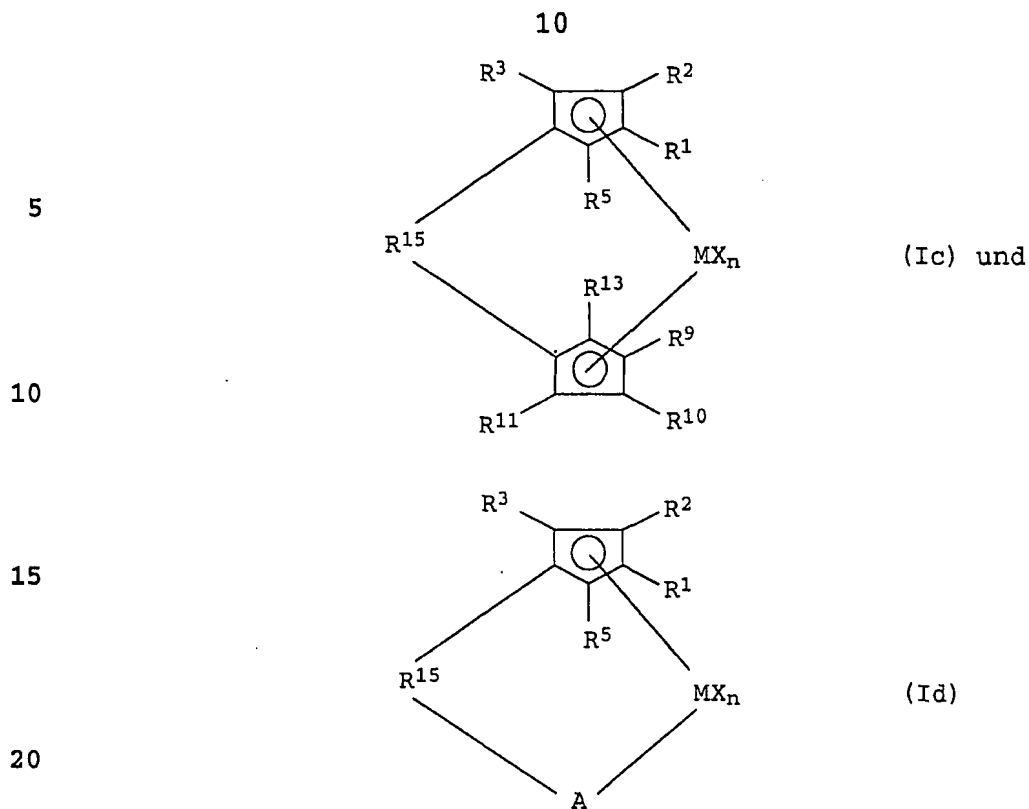
35



40



45



bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen
25 bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,
X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,
30 n die Zahl 2 und
R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

35 Von den Verbindungen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejeni-
gen zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,
40 X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,
n die Zahl 2,
R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R⁸)₃ und
45 R⁹ bis R¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R¹⁴)₃ bedeuten.

11

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

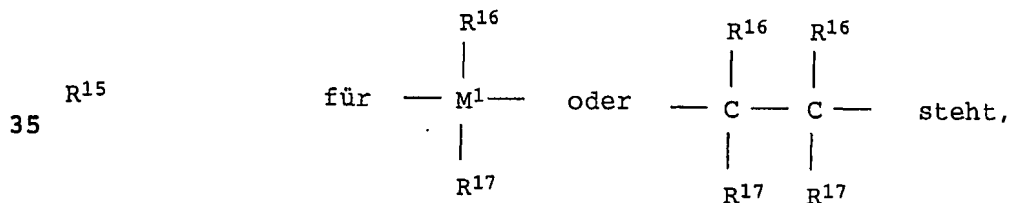
Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

- 5 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und
 10 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

- 15 R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,
 R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-,
 20 Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,
 R^3 und R^{11} C_1 - C_4 -Alkyl und
 R^2 und R^{10} Wasserstoff bedeuten
 25 oder

- zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für
 4 bis 12 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cycli-
 30 sche Gruppen stehen,



- M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und
 40 X für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen (Ic) sind u.a.

- 45 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

12

- Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
5 Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
10 Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,
Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
15 Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
20 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
25 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
und Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

- 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-
dichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-
dichlorid,
35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-
dichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
40 zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
zirkoniumdichlorid und
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
(2-methyl-4[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid
45 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

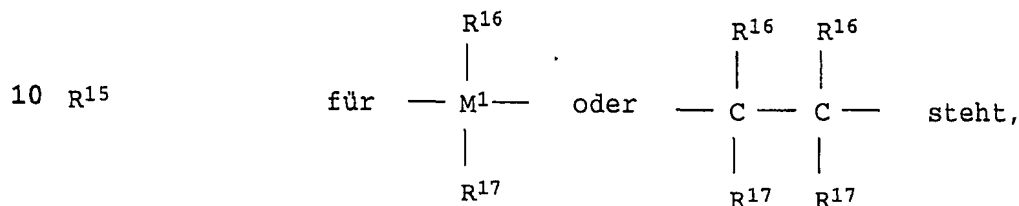
13

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

5

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,



15

A für --- O --- , --- S --- , --- NR^{19}

und

20 R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

25 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

30

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

35 Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Weiterhin enthalten die Metallocenkatalysatoren als Komponente B) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

40

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind beispielsweise starke, neutrale Lewisäuren, ionische Verbindungen mit lewis sauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

45

14

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



5 bevorzugt, in der

- 10 M^2 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,
- X^1 , X^2 und X^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.
- 15

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

20

Als ionische Verbindungen mit lewis sauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

- 25 $[(Y^{a+})Q_1Q_2\dots Q_z]^{d+} \quad (III)$
- geeignet, in denen

- 30 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,
- Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- 35
- 40 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
- z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- 45 d der Differenz $a-z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

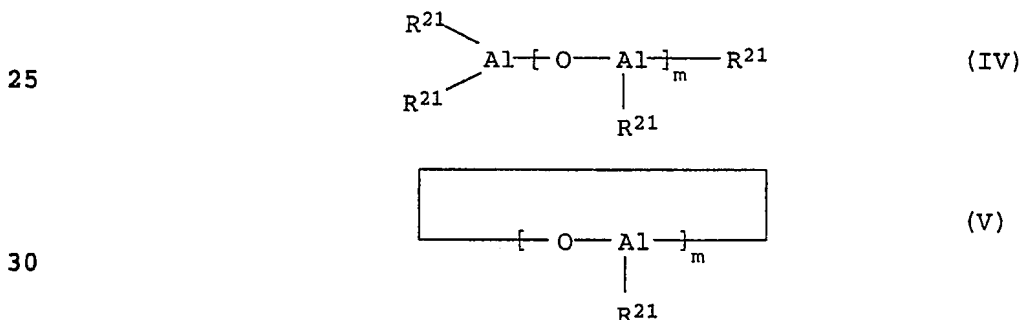
15

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex A).

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung B) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V)



wobei R²¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch

16

mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

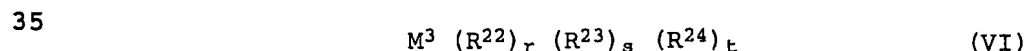
Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe A) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10^6 :1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10^4 :1, liegt.

Weiterhin können als Komponente B) anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminosiloxane, wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoaluminosiloxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminosiloxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind auch die in der WO 99/06414 offenbarten Bor-Aluminium-Verbindungen wie beispielsweise Di-[bis(pentafluorphenylboroxy)]methylalan. Die Bor-Aluminium-Verbindungen können auch abgeschiedenen auf einen organischen oder anorganischen Träger eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe A) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

Geeignete Metallocenkatalysatoren können als weitere Komponente C) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VI)



in der

M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

45

17

- R²² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl
oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im
Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 5 R²³ und R²⁴ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl,
Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils
1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und
6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 10 r eine ganze Zahl von 1 bis 3
- und
- s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die
15 Summe r+s+t der Wertigkeit von M³ entspricht,
enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind die-
20 jenigen bevorzugt, in denen

- M³ Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und
- R²³ und R²⁴ für C₁-C₁₀-Alkyl stehen.
- 25 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VI) sind
n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-
Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium,
Triethylaluminium und Trimethylaluminium.
- 30 Wenn eine Metallverbindung C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt
in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das
molare Verhältnis von M³ aus Formel (VI) zu Übergangsmetall M aus
Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1, be-
35 trägt.

Die Metallocenkomplexe A) können auch auf einem Trägermaterial
eingesetzt werden.

- 40 Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger ein-
gesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendurchmesser im Bereich
von 1 bis 300 µm aufweisen, insbesondere von 20 bis 90 µm. Ge-
eignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide
des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle
45 der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems oder Mischungen

dieser Oxide, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

Der Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung
5 von adsorbiertem Wasser unterzogen werden, wobei eine solche
Behandlung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis
200°C, vorzugsweise von 100 bis 150°C, durchgeführt wird, oder er
kann calciniert werden. Der Träger kann auch chemisch behandelt
werden, wobei in der Regel übliche Trocknungsmittel wie Metallal-
10 kyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl_4 zum Ein-
satz kommen.

Geeignete Träger sind auch feinteilige Polyolefine, beispiels-
weise feinteiliges Polypropylen.

15

Die Metallocenkatalysatorsysteme können auch mit Ziegler-Kataly-
satoren in Gegenwart oder in Abwesenheit eines zu polymerisieren-
den Monomeren gemischt und in der Olefinpolymerisation verwendet
werden.

20

Die Katalysatoren können auch, beispielsweise in Suspension oder
in bulk-Fahrweise, vorpolymerisiert oder voraktiviert sein.

Die erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusam-
25 mensetzungen weisen eine Schmelztemperatur T_M auf, die im Bereich
von 65°C bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 135°C bis 165°C und
insbesondere von 140°C bis 160°C liegt.

Unter der Schmelztemperatur T_M ist hierbei die Temperatur zu ver-
30 stehen, bei der die durch Differential Scanning Calorimetry (DSC)
nach ISO-Norm 3146 durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit
von 20°C/min einer vorher aufgeschmolzenen Probe erhaltenen Kurve
der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist. Die DSC-
Messung wird dabei üblicherweise so durchgeführt, daß man zu-
35 nächst die Probe mit einer Aufheizrate von 20°C/min bis etwa 40°C
über die Schmelztemperatur erwärmt, die Probe dann mit einer
Kühlrate von 20°C/min dynamisch kristallisieren läßt und bei einem
zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C/min die Schmelz-
temperatur T_M bestimmt.

40

Die erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusam-
mensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie

von 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% einer Hauptkom-
45 ponente A,

19

von 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomp-
ponente B und

von 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere
5 10 bis 20 Gew.-% einer Nebenkompone C

aufweisen, wobei sich die Komponenten A, B und C durch ihre Ste-
reospezifität und ihre Molmasse unterscheiden.

- 10 Zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C an der
teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen führt man
erfindungsgemäß eine Fraktionierung mittels TREF (Temperature
Rising Elution Fractionation) durch und mißt dann die Molmassen-
verteilung aller Fraktionen durch Gelpermeationschromatographie
15 (GPC).

GPC und TREF sind Methoden, mittels denen Polymerproben anhand
unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften aufgetrennt werden
können. Während die GPC Polymerketten aufgrund ihrer Größe frak-
20 tioniert, erfolgt die Trennung bei der TREF nach der Kristalli-
sierbarkeit der Polymermoleküle. Das Prinzip der "Temperature
rising elution fractionation" wurde beispielsweise ausführlich
von L. Wild, Advances in Polymer Sciences 98, 1 - 47 (1990) be-
schrieben. Hierbei wird eine Polymerprobe bei erhöhter Temperatur
25 in einem Lösungsmittel gelöst, wobei die Konzentration der Lösung
kleiner als 2 Gew.-% sein sollte. Die Polymerlösung wird nun sehr
langsam (ca. 0,1°C/min) abgekühlt. Zuerst fallen dann die Polymer-
moleküle aus, die sehr gut kristallisieren und später Moleküle
mit schlechteren Kristallisationseigenschaften. In dem Lösungs-
30 mittel entstehen somit Polymerpartikel, bei denen die Kristalli-
sierbarkeit der Moleküle, aus denen sie bestehen, von innen nach
außen abnimmt. Nach dem Abkühlen folgt die eigentliche Fraktio-
nierung durch Aufheizen der Polymersuspension. Dabei werden zu-
erst bei relativ niedriger Temperatur die schlecht kristallisie-
35 renden Moleküle, die sich am äußeren Rand der Polymerpartikel
befinden, aufgelöst und mit dem Lösungsmittel, in dem sie gelöst
sind, abgetrennt. Bei höherer Temperatur folgen die besser kri-
stallisierenden Polymerketten.

- 40 Als besonders geeignet zur Durchführung einer TREF hat sich die
in Fig. 1 schematisch dargestellte Apparatur erwiesen. Diese be-
steht aus einem temperierbaren Vorratsgefäß (1), einem temperier-
baren Elutionsgefäß (2), zwei Thermostaten (3) (beispielsweise
Typ HC5 der Fa. Julabo), zwei Temperaturfühlern (4) und einem
45 leistungsfähigen Mischer (5), mit dem die Polymersuspension
durchmischt wird. Im unteren Teil des Elutionsgefäßes befindet
sich durch ein Drahtnetz abgetrennte Glaswolle (6), die verhin-

dert, daß beim Ablassen von Polymerlösungen ungelöste Polymerpartikel ausgetragen werden.

Um die teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen er-
5 findungsgemäß zu charakterisieren, wird zunächst das Polymerisat
in Xylol gelöst. Prinzipiell können hierbei alle Xylol-Isomere,
Isomerenmischungen oder Isomerenmischungen mit Anteilen von
Ethylbenzol verwendet werden, wobei aus wirtschaftlichen Erwägun-
gen Isomermischungen bevorzugt sind. Allerdings ist es vorteil-
10 haft weder reines p-Xylol noch Isomerenmischungen mit einem
Anteil an p-Xylol von mehr als etwa 50 Gew.-% einzusetzen, da
p-Xylol einen Festpunkt bei etwa 20°C besitzt.

Die Polymerprobe wird zum Lösen beispielsweise zusammen mit dem
15 Lösungsmittel in ein Glasgefäß mit Magnetührstab und aufgesetz-
tem Rückflußkühler gegeben und das Glasgefäß danach in einem Tem-
perierbad unter Rühren bis zum vollständigen Auflösen des Poly-
mers erhitzt. Die Polymerlösung wird anschließend, z.B. durch
Absenken des Glasgefäßes in das vorgeheizte Ölbad eines Thermo-
20 staten, mit einer Abkühlrate von 10°C/h bis auf Raumtemperatur
geköhlt. Das definierte Abkühlen kann man durch die entsprechende
Programmierung eines mit dem Thermostaten verbundenen Programmge-
bers erreichen. Üblicherweise werden für jede TREF-Analyse 5 g
Propylenpolymerisat in 400 ml Xylol gelöst.

25 Die durch das definierte Auskristallisieren entstandene Polymer-
suspension wird in das Elutionsgefäßes (2) der in Fig. 1 gezeig-
ten Apparatur überführt, die Temperatur auf $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ erwärmt
und die Polymerkristalle bei dieser Temperatur unter heftiger
30 Durchmischung 15 Minuten extrahiert. Die Polymerlösung wird dann
abgelassen, während die Kristalle im Extraktor zurückbleiben. Das
gelöste Polymer wird vorzugsweise in kaltem Aceton (Temperatur <
0°C) ausgefällt, abfiltriert und 4 bis 5 Stunden bei 100°C im
Vakuum getrocknet.

35 Anschließend werden 400 ml Xylol, das auf die nächst höhere der
Temperaturen 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C,
107°C, 112°C, 117°C, 122°C und 125°C temperiert ist, den Polymer-
kristallen im Elutionsgefäß (2) zugegeben. Es wird wiederum
40 15 Minuten bei dieser nächst höheren Temperatur durchmischt.
Hierbei gehen die im Temperaturintervall zwischen dieser Eluti-
onstemperatur und der vorhergehenden Elutionstemperatur löslichen
Anteile der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung
in Lösung. Die entstandene Lösung wird dann abgelassen, während
45 die Kristalle im Extraktor zurückbleiben.

Dieses Prozedere wird so lange wiederholt, bis alle Polymerkristalle in Lösung gegangen sind. Bei allen bisher untersuchten Polypropylenen war dies spätestens bei der Temperatur 125°C erreicht.

5

Die gelösten Polymere der einzelnen Fraktionen werden vorzugsweise in kaltem Aceton (Temperatur < 0°C) ausgefällt, abfiltriert und 4 bis 5 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

- 10 Da bei der Fraktionierung einer Polymerisat-Zusammensetzung immer gewisse, wenn auch geringfügige Verluste auftreten, ist in der Regel die Summe der Mengen der Fraktionen niedriger als die eingewogene Menge an Polymerisat. Solange mindestens 96 Gew.-% der eingewogene Menge des Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in
15 den Fraktionen wiedergefunden wird, ist dies unbeachtlich. Sollte der Verlust jedoch höher sein, muß die Fraktionierung wiederholt werden.

- Weiterhin ist es nicht möglich, mit extrem kleinen Probemengen
20 zuverlässig die Molmassenverteilung zu bestimmen. Um Fehler zu minimieren, ist die weitere Auswertung deshalb so durchzuführen, daß nur solche Fraktionen bei der Berechnung der Komponenten A, B und C berücksichtigt werden, deren Massenanteil an der eingewogenen Polymerprobe mindestens 1 Gew.-% beträgt. Von diesen Fraktio-
25 nen wird die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 145°C bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10⁷ g/mol erfolgt.

- 30 Entsprechend der Temperatur, bei der die jeweilige Fraktion eluiert wurde, d.h. der Temperatur bei der die Polymerketten entsprechend der Temperaturfolge 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C in Lösung gegangen sind, und der mittleren Molmasse M_n (Zahlenmittel) der jeweilige
35 Fraktion lassen sich die Fraktionen nun den einzelnen Komponenten A, B und C zuordnen.

- Die Hauptkomponente A wird von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet, die bei einer Temperatur oberhalb von
40 $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\,000$ g/mol aufweisen.

- Die Nebenkomponekte B wird von der Fraktion gebildet, die bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert wird. Wenn der Anteil der bei der
45 Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluierten Fraktion an der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kleiner 1 Gew.-% ist, ist somit

der Anteil der Nebenkomponte B entsprechend der oben gegebenen Definition der zu berücksichtigenden Fraktionen gleich 0 Gew.-%.

Die Nebenkomponte C wird von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000$ g/mol aufweisen.

Bedingt durch die Verluste bei der TREF und dadurch, daß Fraktionen, die einem Anteil an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung von weniger als 1 Gew.-% haben, nicht weiter berücksichtigt werden, ist die Summe der experimentell erhaltene Mengen an Komponenten A, B und C geringer als die bei der Fraktionierung eingewogene Menge an Polymerisat, auf die bezogen wird. Da die Anteile der Komponenten A, B und C üblicherweise in Gew.-% angegeben werden, ergibt sich somit für die Summe der Anteile der Komponenten A, B und C eine Differenz zu 100 Gew.-%, die man als Z bezeichnen und entsprechend der Formel

$$Z = 100 \text{ Gew.-%} - (A + B + C)$$

quantifizieren kann, wobei A, B und C das Verhältnis der gefundenen Mengen der Komponenten A, B und C zu der eingewogenen Menge der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in Gew.-% bedeutet und Z ebenfalls in Gew.-% angegeben wird.

Überraschenderweise lassen sich gerade die teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, bei denen mindestens 20 Gew.-% der Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocen-katalysatoren hergestellt wurden, besonders gut zu BOPP-Folien verarbeiten und besitzen ein besonders breites Verarbeitungsfenster, die die erfindungsgemäßen Anteile der Komponenten A, B und C aufweisen. Zur Deutung der guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen kann man annehmen, daß insbesondere ein hoher Gehalt an Hauptkomponente A eine hohe Steifigkeit der Folien bewirkt. Der Gehalt an Nebenkomponte B beeinflusst die Geschwindigkeit der Verarbeitung und der Gehalt an Nebenkomponte C ist für ein breites Temperaturfenster verantwortlich.

Wesentlich für die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung ist deren Anteil an den Komponenten A, B und C. Bedingt durch die chemische Natur der erfindungsgemäß zur Herstellung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eingesetzten Metallocen-katalysatoren handelt es sich bei der Zusammensetzung üblicherweise um eine Mischung aus unter unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen hergestellten Polymerisaten. Das

Verfahren, nach dem diese Mischung hergestellt wurde, ist an sich nicht kritisch.

Beispielsweise ist es möglich, zwei oder mehrere Ausgangspolymerisate getrennt zu polymerisieren und diese dann mit geeigneten Mischeinrichtungen wie Schnecken- oder Scheibenextrudern, Knetern oder Walzwerken zu mischen.

Vorzugsweise werden die Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen jedoch nicht getrennt polymerisiert. Eine Möglichkeit besteht dann darin, daß eine Mischung von zwei oder mehreren verschiedenen Metallocenen eingesetzt wird, die unter den eingestellten Polymerisationsbedingungen unterschiedliche Polypropylene liefern. In der Regel bildet dann ein Metallocen die Komponente A und ein anderes die Komponenten B und C oder ein Metallocen bildet die Komponente A, ein anderes die Komponente B und ein weiteres die Komponente C. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, nur einen Katalysator zu verwenden, jedoch unter so unterschiedlichen Bedingungen in verschiedenen Reaktoren, beispielsweise einer Reaktorkaskade, zu polymerisieren, daß letztendlich die gewünschte Zusammensetzung resultiert.

Die Herstellung der Bestandteile der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung oder der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension oder in der Gasphase in den üblichen, für die Polymerisation von Propylen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich, ein- oder mehrstufig erfolgen. In der Regel werden die Polymerisationen bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C und Drücken im Bereich von 1 bis 100 bar mit mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 60 bis 90°C, Drücke von 20 bis 35 bar und mittlere Verweilzeiten von 0,5 bis 3 Stunden.

Die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung weist vorzugsweise Molmassen (Gewichtsmittel M_w) zwischen 20 000 und 900 000 g/mol auf. Ihre Schmelze-Fließraten, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg nach ISO 1133, liegen im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 50 g/10 min und insbesondere im Bereich von 1 bis 12 g/10 min.

Üblicherweise werden der erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung vor der Anwendung übliche Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel in üblichen Mengen zugesetzt. In

der Regel werden diese bei der Granulierung des pulverförmig anfallenden Polymerisationsprodukts in das Polymerisat eingearbeitet.

- 5 Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthält die erfindungsgemäße Propylenpolymerisat-
10 Zusammensetzung einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

- Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide
15 oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

- Als Füllstoffe für die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei hier Mengen
20 bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

- Geeignete Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat, Dibenzyldisorbitol oder dessen C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl- oder Dimethyldibenzyldisorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenebis(4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Der Gehalt der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung an Nukleierungsmitteln beträgt in der
30 Regel bis 5 Gew.-%.

- Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

- 35 Die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zeichnet sich durch einen nur sehr geringen Anteil an löslichen Anteilen, eine gute Barrierewirkung, hohe Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz sowie eine gute Verarbeitbarkeit zu
40 biaxial gereckten Polypropylen-Folien aus. Aufgrund dieser guten anwendungstechnischen Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung vor allem zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

- 45 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind aus der erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hergestellte biaxial gereckte Folien mit einem Reckverhältnis von min-

destens 1:3 in der Längsrichtung und von mindestens 1:5 in der Querrichtung.

Die Herstellung der biaxial gereckten Folien kann durch Schmelze-
5 extrusion der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung erfolgen, wobei die ausgetragene Schmelze zunächst auf eine Temperatur von 100 bis 20°C abgekühlt wird, um sie zu verfestigen, und der verfestigte Film dann in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 80 bis 150°C mit einem Reckverhältnis von mindestens 1:3 und in der
10 Querrichtung bei einer Temperatur von 120 bis 170°C mit einem Reckverhältnis von mindestens 1:5 gereckt wird.

Hierzu schmilzt man die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen bei Temperaturen von beispielsweise 220 bis 300°C,
15 bevorzugt von 240 bis 280°C, in einem Extruder auf, wobei im Extruder weitere Additive oder Polymerisate zugegeben werden können, und extrudiert die Schmelze durch eine Flachdüse oder eine ringförmige Düse.

20 Zur Verfestigung wird die erhaltene Folie dann abgekühlt. Bei einer Extrusion durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) erfolgt die Kühlung in der Regel durch eine oder mehrere Abzugswalzen, die eine Oberflächentemperatur von beispielsweise 10 bis 100°C, vorzugsweise 15 bis 70°C, haben. Bei Einsatz einer ringförmigen Düse
25 wird zum Kühlen des Folienschlauchs meist Luft oder Wasser mit einer Temperatur von 0 bis 40°C eingesetzt.

Die erhaltene Folie wird anschließend längs und quer zur Extrusionsrichtung gereckt, was zu einer Orientierung der Molekülket-
30 ten führt. Die Reihenfolge des Reckens ist nicht kritisch. Bei der Breitschlitzextrusion wird in der Regel zunächst die Längsreckung mit Hilfe von mehreren, entsprechend dem angestrebten Reckverhältnis unterschiedlich schnell laufenden Walzenpaaren durchgeführt. Anschließend erfolgt die Querreckung mittels einer
35 entsprechenden Kluppenvorrichtung. Ebenso kann die Längs- und Querreckung mittels einer geeigneten Kluppenvorrichtung simultan erfolgen. Beim Einsatz einer ringförmigen Düse erfolgt das Recken in der Regel simultan in beide Richtungen durch Einblasen von Gas in den Folienschlauch.

40

Vor dem Recken ist es möglich, die Folie auf eine Temperatur von beispielsweise 60 bis 110°C vorzuheizen. Vorzugsweise erfolgt die Längsreckung bei einer Temperatur von 80 bis 150°C, insbesondere 100 bis 130°C, und die Querreckung bei einer Temperatur von
45 120 bis 190°C, insbesondere 135 bis 180°C. Das Längsreckverhältnis beträgt in der Regel mindestens 1:3, vorzugsweise von 1:4 bis 1:7 und insbesondere von 1:4,5 bis 1:5,5. Das Querreckverhältnis be-

26

trägt in der Regel mindestens 1:5, vorzugsweise von 1:6 bis 1:12 und insbesondere von 1:7 bis 1:10.

5 An die biaxiale Reckung kann sich eine Wärmebehandlung zur Thermofixierung anschließen, bei der die Folie etwa 0,1 bis 10 s bei einer Temperatur von 100 bis 160°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise von einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

10 Während oder nach der Herstellung der BOPP-Folie können eine oder beide Oberflächen nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt werden oder bei Bedarf mit einem Metall wie Aluminium bedampft werden.

15 Es ist auch möglich, daß die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nur eine oder nur einige Schichten einer mehrschichtig aufgebauten biaxial gereckten Folien bilden.

20 Die aus der erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hergestellten biaxial gereckten Folien sind insbesondere hervorragend in der Steifigkeit, der Barrierewirkung und der Transparenz.

25 Beispiele

Zur Charakterisierung der Proben wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

30 Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers:

35 Zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers des Kieselgels wurde durch Coulter-Counter-Analyse nach ASTM Standard D 4438 die Korngrößenverteilung der Kieselgelpartikel ermittelt und daraus der volumenbezogene Mittelwert (Medianwert) berechnet.

Bestimmung des Porenvolumens:

40 Durch Quecksilber- Porosimetrie nach DIN 66133

Bestimmung der spezifischen Oberfläche:

Durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131

45

27

Bestimmung des Ethylen-Gehalts:

Der Ethylen-Gehalt wurden durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie an Polymergranulat bestimmt.

5

Bestimmung des Schmelze-Fließrate (MFR):

nach ISO-Norm 1133, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg.

10

Bestimmung von T_M :

Die Schmelztemperatur T_M wurde durch DSC-Messung nach ISO-Norm 3146 mit einem ersten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur T_M ist dann die Temperatur, bei der die beim zweiten Aufheizen gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist.

20

Fraktionierung durch TREF:

Als Lösungsmittel wurde ein technisches Xylol mit weniger als 0,1 Gew.-% nichtflüchtiger Anteile verwendet, dem zur Stabilisierung 5 Gramm pro Liter 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol zugesetzt wurde. Für jede Fraktionierung wurden 5 g der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in 400 ml siedendem Xylol gelöst und die Lösung dann linear mit einer Kühlrate von 10°C/h auf 25°C abgekühlt, wobei der Großteil des Polymerisats ausfiel.

30

Die Kristallsuspension wurde in die in Fig. 1 gezeigte, 500 ml fassende, temperierbare Extraktionsapparatur überführt und auf die erste Elutionstemperatur, d.h. die Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$, erwärmt. Vor der Messung wurde die gesamte Apparatur mit Stickstoff gespült. Während der Extraktion blieb der Gasraum oberhalb der Extraktionsflüssigkeiten mit Stickstoff überschichtet. Die Polypropylenkristalle wurden bei dieser Temperatur unter heftiger Durchmischung 15 Minuten extrahiert. Anschließend wurde die Polymerlösung abgelassen, während die Polypropylenkristalle im Extraktor zurückblieben. Das gelöste Polymer wurde in kaltem Aceton (Temperatur $< 0^\circ\text{C}$) ausgefällt, abfiltriert und 4 bis 5 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

40

45

Der Extraktor wurde nun auf die nächste Elutionstemperatur der Temperaturfolge 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C erwärmt und es wurden 400 ml Xylol der selben Temperatur hinzugegeben. Es wurde wiederum
5 15 Minuten unter heftiger Durchmischung extrahiert, die Polymerlösung abgelassen, das gelöste Polymer in kaltem Aceton ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Diese Schritte wurden so lange wiederholt, bis sich das gesamte Propylenhomopolymerisat gelöst hatte.

10 Die errechneten Anteile der TREF-Fraktionen beschreiben den Anteil, der sich bei der Extraktion bei der angegebenen Temperatur gelöst hat. Die Gew.-%-Angaben beziehen sich hierbei auf die Einwaage von 5 g, d.h. bedingt durch Wäge- und
15 Filtrationsverluste ergibt die Summe der Fraktionen jeweils nicht ganz 100 Gew-%.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

20 Die Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C wurde bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters zum Einsatz kam. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Softwa-
25 re mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10⁷ g/mol.

Es wurden Massenmittel (M_w) und Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate bestimmt. Der Q-Wert ist das Verhältnis von Massenmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n).
30

Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C:

35 Mit der zu untersuchenden Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine TREF-Analyse durchgeführt. Bei der weiteren Auswertung wurden alle diejenigen Fraktionen berücksichtigt, deren Massenanteil mehr als 1 Gew.-% betrug. Von allen zu berücksichtigenden Fraktionen wurde die Molmassenverteilung
40 mittels GPC bestimmt.

Der Masseanteil der Nebenkomponekte B ist der Masseanteil der Fraktion, die bei der ersten Elutionstemperatur, d.h. der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$, erhalten wurde.

Der Masseanteil der Hauptkomponente A ist der Masseanteil aller bei höheren Elutionstemperaturen erhaltenen Fraktionen, deren mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\,000$ g/mol war.

5

Die bei höheren Temperaturen als $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ erhaltenen Fraktionen mit einer mittleren Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000$ g/mol bilden zusammen die Nebenkompponente C.

10

Die Differenz Z quantifiziert gemäß der Formel

$$Z = 100 \text{ Gew.-%} - (A + B + C)$$

15

die Anteile der eingewogenen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, die aufgrund der Verluste bei der TREF oder der zu geringen Mengen einzelner Fraktionen nicht bei der Berechnung der Komponenten A, B und C berücksichtigt wurden.

20 Bestimmung des Verarbeitungsfensters:

25

Während der Herstellung der BOPP-Folien wurde durch Variation der Recktemperatur der Temperaturbereich festgestellt, innerhalb dem es möglich ist, BOPP-Folien zu erhalten. Dieser Temperaturbereich ist dadurch begrenzt, daß bei höheren Temperaturen aufgrund von Schmelzen der Film reißt und bei niedrigeren Temperaturen aufgrund von Inhomogenitäten wegen unvollständigem Aufschmelzen der Film reißt oder der Film so fest ist, daß er aus der Verstreckvorrichtung rutscht.

30

Es wurde so vorgegangen, daß mit einer Verarbeitungstemperatur, bei der ein stabiler Lauf gewährleistet war, begonnen wurde. Dann wurde die Recktemperatur in Schritten von 2°C angehoben bis der Film riß. Dabei wurde die nächste Temperatur dann eingestellt, wenn bei einer Temperatur 1000 m Folie ohne Riß produziert werden konnten. Anschließend wurde wiederum mit der Ausgangstemperatur begonnen und die Recktemperatur in Schritten von 2°C abgesenkt bis der Film erneut riß oder aus der Verstreckvorrichtung rutschte.

40

Bestimmung des Elastizitätsmoduls (Zug-E-Modul):

45

Aus biaxial gereckten Folien wurden in Längs- und in Querrichtung Streifen mit 15 mm Breite geschnitten, an denen nach ISO-Norm 527-2 bei 23°C Meßtemperatur der Zug-E-Modul bestimmt wurde.

Die Bestimmung der Trübung (Haze):

Nach ASTM D-1003.

5 Die Bestimmung der Wasserdampfbarriereigenschaften

Messung der H₂O-Permeabilität nach DIN 53122.

Die Bestimmung der Sauerstoffbarriereigenschaften

10

Messung der O₂-Permeabilität nach ASTM D3985-81.

Beispiel 1

15 a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

4000 g feinteiliges, sphärisches Kieselgel (SiO₂) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 µm, einem Porenvolumen von 1,56 cm³/g, einer spezifischen Oberfläche von 310 m²/g, das zuvor 8 Stunden bei 130 °C und 10 mbar getrocknet wurde, wurde in 20 Liter Heptan suspendiert und mit 8 Liter einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan versetzt. Die Zugabe erfolgte so langsam, daß die Temperatur der Suspension stets unterhalb von 40°C verblieb. Anschließend rührte man 2 Stunden, ließ die Suspension absitzen und hob die überstehende Lösung ab. Der Feststoff wurde mit 20 Liter Toluol suspendiert und kurz aufgerührt. Dann ließ man die Suspension wieder absitzen und hob die überstehende Lösung ab. Dieser Vorgang wurde noch zwei mal wiederholt. Der desaktivierte Träger wurde zuletzt in 20 Liter Toluol suspendiert, mit 256,6 g (80 µmol/g SiO₂) N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat versetzt und auf 85°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Suspension 30 Minuten gerührt. Danach gab man 50,3 g (20 µmol/g SiO₂) rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid zu. Es wurde dann weitere 90 Minuten bei 85°C gerührt. Hierbei veränderte sich die Farbe der Suspension zunächst von weiß nach türkis und dann nach schwarz-violett. Anschließend wurde der Katalysator am Vakuum bei 85°C getrocknet.

40

Es wurden ca. 5000 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das 0,15 Gew.-% Zr, 3,2 Gew.-% Al und 36 Gew.-% Si enthielt.

45

b) Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einer Kaskade aus zwei hintereinander geschalteten vertikal gerührten Gasphasenreaktoren mit
5 einem Nutzvolumen von jeweils 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat.

10 In den ersten Gasphasenreaktor wurde gasförmiges Propylen eingeleitet und bei 28 bar und 80°C kontinuierlich polymerisiert. Als Katalysator wurde der in Beispiel 1 a) erhaltene Feststoff verwendet, wobei die zudosierte Menge an Katalysatorfeststoff so bemessen wurde, daß ein mittlerer Ausstoß
15 der Kaskade von 25 kg Polypropylen pro Stunde aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls in den Reaktor dosiert wurden 30 ml einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan und 40 g pro Stunde einer 1 Gew.-%igen Lösung von Atmer® 163 (Fa. ICI) in Heptan.

20 Das im ersten Gasphasenreaktor erhaltene Propylenhomopolymerisat wurde zusammen mit noch aktiven Katalysatorbestandteilen in den zweiten Gasphasenreaktor übergeführt. Dort wurde bei 15 bar und 65°C kontinuierlich ein Gemisch aus Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Das Partialdruckverhältnis
25 Propylen zu Ethylen betrug 12 : 1. Eine stationäre Konzentration der eingesetzten Monomere im Gasraum wurde dadurch eingestellt, daß man in Abständen von fünf Minuten die Gaszusammensetzung mittels eines Gaschromatographen bestimmte und durch Nachführen der benötigten Monomermengen regelte. Das
30 Verhältnis des Gewichts der in der ersten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomere zum dem der in der zweiten Stufe umgesetzten Monomere betrug 4 : 1.

35 Die Katalysatorproduktivität betrug 5000 g Polypropylen pro Gramm eingesetztem Katalysatorfeststoff.

Bei der Granulierung wurde eine für Propylenpolymerisate übliche Stabilisierung auf Basis von Tetrakis[methylen-(3,5-di-tert.-butylhydroxyhydrocinnamat)]methan und
40 Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit eingearbeitet. Die erhaltene Propylenpolymerisat-Zusammensetzung besaß eine Schmelztemperatur von 154°C, eine Schmelze-Fließrate von 2,7 g/10 min und enthielt 1,9 Gew.% Ethylen. Die GPC ergab M_w 350000 g/mol, M_n 95000 g/mol und $Q (= M_w/M_n)$ 3,7. Durch TREF
45 wurde sie in die in Tabelle 1 wiedergegebenen Fraktionen zer-

legt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,7 Gew.-%.

Tabelle 1

Fraktion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_n) [g/mol]
1	84,5	13,1	36500
2	85	1,3	74800
3	90	11,7	105100
4	94	34,3	146300
5	98	9,9	147900
6	102	28,4	211000

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung $84,5^\circ\text{C}$ betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 und 3 bei den Temperaturen 85 und 90°C entsprechen der Komponente C und die Fraktionen 4 - 6 bei den Temperaturen 94, 98 und 102°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

Hauptkomponente A: 72,6 Gew.-%
 Nebekomponente B: 13,1 Gew.-% und
 Nebekomponente C: 13,0 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,3 Gew.-%.

c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 μm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 157°C und einem Reckverhältnis von 8:1 ge-

rekt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

Vergleichsbeispiel A

5

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

Es wurde der in Beispiel 1 a) hergestellte Katalysatorfeststoff verwendet.

10

b) Polymerisation

Mit dem in Beispiel 1 a) hergestellten Katalysatorfeststoff wurde im ersten Reaktor der auch in Beispiel 1 b) verwendeten Reaktorkaskade unter identischen Reaktionsbedingungen ein Propylenhomopolymerisat hergestellt. Das im ersten Gasphasenreaktor erhaltene Produkt wurde direkt ausgetragen.

15

Das erhaltene Polymerisat wurde so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 155°C und eine Schmelze-Fließrate von 1,7 g/10 min. Die GPC ergab M_w 500000 g/mol, M_n 250000 g/mol und $Q (= M_w/M_n)$ 2,0. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 2 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, lag bei 99,4 Gew-%.

25

Tabelle 2

30

35

40

Fraktion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_n) [g/mol]
1	85	0,6	-
2	90	5,8	137400
3	94	3,4	131300
4	98	5,5	140100
5	102	75,0	284400
6	107	9,1	196800

45

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung 85°C betrug, wurde die erste Fraktion bei 85°C eluiert. Da der Massenanteil dieser Fraktion kleiner als 1 Gew.-% war, lag der Gehalt an Komponente B definitionsgemäß bei 0 Gew.-%. Die Fraktionen 2 - 6 bei den Temperaturen bei 90, 94, 98, 102 und 107°C sind jeweils der Komponente A

34

zuzuordnen und somit ergibt sich für die Komponente C ebenfalls 0 Gew.-%. Man erhielt also

	Hauptkomponente A:	98,8 Gew.-%
5	Nebenkomponente B:	0 Gew.-% und
	Nebenkomponente C:	0 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,2 Gew.-%.

10 c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 µm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 157°C und einem Reckverhältnis von 8:1 gereckt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

25 Beispiel 2

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

Das in Beispiel 1 a) beschriebene Vorgehen wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt. Allerdings wurde anstelle des in Beispiel 1 a) eingesetzten rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid eine Suspension von 35,2 g (14 µmol/g SiO₂) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid und 11,3 g (6 µmol/g SiO₂) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid in 1 Liter Toluol verwendet. Das molare Verhältnis der Metallocene betrug also 70:30.

Es wurden ca. 5000 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das 0,14 Gew.-% Zr, 3,3 Gew.-% Al und 36 Gew.-% Si enthielt.

b) Polymerisation

In einem kontinuierlich betriebenen, vertikal gerührten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 200 l, der ein gerührtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat enthielt, wurde unter Verwendung des in Beispiel 2 a) beschriebenen Katalysa-

torfeststoffs bei einer Temperatur von 80°C und unter einem Druck von 28 bar eine Monomermischung aus Propylen und Ethylen polymerisiert. Eine stationäre Konzentration der eingesetzten Monomere im Gasraum wurde dadurch eingestellt, daß man in Abständen von fünf Minuten die Gaszusammensetzung mittels eines Gaschromatographen bestimmte und durch Nachführen der benötigten Monomermengen regelte. Die zudosierte Menge an Katalysatorfeststoff wurde so bemessen, daß ein mittlerer Ausstoß von 20 kg Polypropylen pro Stunde aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls in den Reaktor dosiert wurden 30 ml einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminum in Heptan und 40 g pro Stunde einer 1 Gew.-%igen Lösung von Atmer® 163 (Fa. ICI) in Heptan.

Die Katalysatorproduktivität betrug 5000 g Polypropylen pro Gramm eingesetztem Katalysatorfeststoff.

Das erhaltene Polymerisat wurde so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 153,8°C, eine Schmelze-Fließrate von 1,7 g/10 min und enthielt 1,9 Gew.% Ethylen. Die GPC ergab M_w 560000 g/mol, M_n 160000 g/mol und $Q (= M_w/M_n)$ 3,5. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 3 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,9 Gew.-%.

Tabelle 3

Fraktion	Elutions-temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Molmasse der Fraktion (Zahlenmittel M_n [g/mol])
1	84,4	20,4	41000
2	85	1,6	41500
3	90	45,9	155700
4	94	10,4	149800
5	98	9,4	149200
6	102	11,2	187900

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung 84,4°C betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktion 2 bei der Temperatur 85°C entspricht der Komponente C und die Fraktionen 3 - 6 bei den Temperaturen bei 90, 94, 98 und 102°C ent-

36

sprechen der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

	Hauptkomponente A:	76,9 Gew.-%
5	Nebenkompone nte B:	20,4 Gew.-% und
	Nebenkompone nte C:	1,6 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,1 Gew.-%.

10 c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 µm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 157°C und einem Reckverhältnis von 8:1 gereckt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

25 Vergleichsbeispiel B

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

Das in Beispiel 2 a) beschriebene Vorgehen wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt. Allerdings wurde eine Suspension von 25,1 g (10 µmol/g SiO₂) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid und 18,8 g (10 µmol/g SiO₂) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid in 1 Liter Toluol eingesetzt, d.h. das molare Verhältnis der Metallocene betrug 50:50.

Es wurden ca. 5000 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das 0,15 Gew.-% Zr, 3,3 Gew.-% Al und 36 Gew.-% Si enthielt.

40 b) Polymerisation

Die Polymerisation erfolgte in der in Beispiel 1 b) eingesetzten Reaktorkaskade unter den gleichen Bedingungen. Es wurde allerdings der in Beispiel B a) hergestellte Katalysatorfeststoff eingesetzt.

37

Das erhaltene Polymerisat wurde so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 146°C, eine Schmelze-Fließrate von 5,7 g/10 min und enthielt 3,1 Gew.-% Ethylen. Die GPC ergab M_w 250000 g/mol, M_n 111000 g/mol und $Q (= M_w/M_n)$ 2,3. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 4 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 99,0 Gew.-%.

10 Tabelle 4

Fraktion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_n) [g/mol]
1	80,5	48,0	43500
2	85	12,0	62000
3	90	4,0	88500
4	94	6,8	101600
5	98	12,7	189000
6	102	15,5	180500

25

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung 80,5°C betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 - 4 bei den Temperaturen 85, 90 und 94°C entsprechen der Komponente C und die Fraktionen 5 und 6 bei den Temperaturen 98 und 102°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

Hauptkomponente A: 28,2 Gew.-%
 35 Nebenkomponeute B: 48,0 Gew.-% und
 Nebenkomponeute C: 22,8 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,0 Gew.-%.

40 c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 µm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine

Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 150°C und einem Reckverhältnis von 8:1 gereckt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

Vergleichsbeispiel C

10 a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

Es wurde der in Vergleichsbeispiel B a) hergestellte Katalysatorfeststoff eingesetzt.

15 b) Polymerisation

Die Polymerisation erfolgte in dem in Beispiel 2 b) eingesetzten Reaktor unter den gleichen Bedingungen. Es wurde allerdings der in Beispiel B a) hergestellte Katalysatorfeststoff eingesetzt.

Das erhaltene Polymerisat wurde genau so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 151,3°C und eine Schmelze-Fließrate von 1,3 g/10 min. Die GPC ergab M_w 480000 g/mol, M_n 110000 g/mol und $Q (= M_w/M_n)$ 4,4. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 5 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,9 Gew-%.

30

35

40

45

Tabelle 5

	Fraktion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_N) [g/mol]
5	1	83,15	10,4	70000
	2	85	7,3	74000
10	3	90	17,3	108000
	4	94	5,7	92500
	5	98	5,1	189400
	6	102	5,7	198500
15	7	107	45,4	200400
	8	112	2,0	238900

Da die Temperatur ($T_M/2$)+7,5°C der untersuchten Propylenpoly-
 merisat-Zusammensetzung 83,15°C betrug, wurde die erste Frak-
 tion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 - 4 bei
 den Temperaturen 85, 90 und 94°C entsprechen der Komponente C
 und die Fraktionen 5 - 8 bei den Temperaturen 98, 102, 107
 und 112°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusam-
 mensetzung aus

Hauptkomponente A: 58,2 Gew.-%
 Nebenkomponeute B: 10,4 Gew.-% und
 Nebenkomponeute C: 30,3 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,1 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel D

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

1000 g Kieselgel (SG 332, Porendurchmesser 50 µm, Fa. Grace;
 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l
 Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur
 von 18°C wurden 7,75 l (6,38 kg) 1,53 molare Methylalumin-
 oxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben.
 Anschließend wurde 7 h bei RT (Raumtemperatur) nachgerührt,
 filtriert und der Filterkuchen 2x mit je 2,5 l Toluol
 gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet. 1 kg des
 so hergestellten, MAO beladenen Kieselgels wurde in einem
 evakuierten Gefäß vorgelegt. Anschließend wurde unter Rühren
 eine Lösung von 5,8 g (10 mmol) rac.-Dimethylsilandiylbis-
 (2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkondichlorid in 1,32 l

40

1,53 molarer MAO-Lösung (in Toluol, Fa. Witco) zugegeben. Nach dem Druckausgleich mit N₂ wurde 30 Minuten bei RT (Raumtemperatur) durchgemischt. Dann wurde, zunächst bei 20°C, die Hauptmenge Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert (bis kein
5 Lösungsmittel mehr übergang). Anschließend wurde die Temperatur in 5°C Schritten auf 55°C erhöht und der Katalysator solange getrocknet, bis er als oranges, gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

10 b) Polymerisation

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 30 mmol Triisobutylaluminium (TIBA; 15 ml einer 2 M Lösung in Heptan), 500 mg einer 1 Gew.-%igen Lösung von Atmer® 163
15 (Fa. ICI) in Heptan und 3500 g flüssiges Propylen vorgelegt. Unter Rühren wurde der Autoklav auf 65°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde Ethylen so zudosiert, daß der Druck gegenüber dem Propylendruck um ein bar anstieg. Anschließend wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und bei dieser
20 Temperatur 521 mg Trägerkatalysator über eine Schleuse mit N₂ zugegeben und der Autoklav auf 65°C aufgeheizt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propylens abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2300 g Polymergrieß erhalten, die eine Schmelztemperatur von 128°C, eine Schmelze-
25 Fließrate von 350 g/10 min und einen Ethylen-Gehalt von 2,4 Gew.-% aufwiesen. Die GPC ergab M_w 90000 g/mol; M_n 45000 g/mol und Q (= M_w/M_n) 2,0. Durch TREF wurde er in die in Tabelle 6 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, be-
30 trug 98,7 Gew.-%.

35

40

45

Tabelle 6

5	Fraktion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_N) [g/mol]
	1	71,5	18,7	28200
	2	75	10,1	39400
10	3	80	7,8	53800
	4	85	3,2	80500
	5	90	18,9	78500
	6	94	22,1	91000
15	7	98	15,7	121000
	8	102	2,2	128900

Da die Temperatur ($T_M/2$)+7,5°C der untersuchten Propylenpoly-
 merisat-Zusammensetzung 71,5°C betrug, wurde die erste Frak-
 tion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 bis 6
 bei den Temperaturen 75, 80, 85, 90 und 94°C entsprechen der
 Komponente C und die Fraktionen 7 und 8 bei den Temperaturen
 98 und 102°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zu-
 sammensetzung aus

Hauptkomponente A: 17,9 Gew.-%
 Nebenkomponeute B: 18,7 Gew.-% und
 Nebenkomponeute C: 62,1 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,3 Gew.-%.

Beispiel 3

Mittels eines Extruders wurde eine Mischung aus zwei Propy-
 len-Polymerisaten hergestellt. Als Mischungskomponenten kamen
 ein über Metallocenkatalyse erhaltenes Propylen-Homopolymeri-
 sat mit einer Schmelze-Fließrate MFR von 1 g/10 min, einer
 Schmelztemperatur T_m von 150°C und einem Verhältnis von M_w/M_n
 von 1,8 und ein statistisch aufgebautes, über Metallocenkata-
 lyse erhaltenes Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem
 Ethylengehalt von 5,0 Gew.-%, einer Schmelze-Fließrate MFR
 von 60 g/10 min, einer Schmelztemperatur T_m von 139°C und
 einem Verhältnis von M_w/M_n von 1,9 zum Einsatz. Das Verhältnis
 der Mischungskomponenten betrug 80 Gew.-% des Propylen-Homo-
 polymerisats und 20 Gew.-% des Propylen-Ethylen-Copolymeri-
 sats. Die Extrusion erfolgte mittels eines Extruders ZSK 57

42

der Fa. Werner & Pfleiderer bei einer Temperatur von 230°C und einem Durchsatz von 150 kg/h.

Die Fraktionierung durch TREF ergab für die erhaltene Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine Zusammensetzung aus

Hauptkomponente A: 72,3 Gew.-%
 Nebenkomponeute B: 13,2 Gew.-% und
 Nebenkomponeute C: 13,0 Gew.-%.

10

Die Differenz Z betrug somit 1,5 Gew.-%.

Tabelle 7

15		Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Vergl. beisp. A	Vergl. beisp. B	Vergl. beisp. C
	Verarbeitungsfenster [°C]	29	27	5	10	5
20	E-Modul in Längsrich- tung [MPa]	2100	2000	2200	1700	1600
	E-Modul in Querrich- tung [MPa]	4300	4200	4500	4000	3800
	Haze [%]	1,3	1,1	2,0	1,4	2,0
25	O ₂ -Permeabilität [cm ³ 100µm/(m ² d bar)]	430	440	450	420	430
	H ₂ O-Permeabilität [g 100µm/(m ² d)]	0,27	0,25	0,28	0,26	0,31

Wie die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen ein breites Temperaturverarbeitungsfenster auf. Außerdem besitzen die aus ihnen hergestellten biaxial gereckten Folien eine sehr gute Transparenz. Und dies insbesondere bei gleichzeitig guter Steifigkeit und guter Barrierewirkung gegen Sauerstoff und Wasserdampf.

40

45

Patentansprüche

1. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, hergestellt durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen, wobei mindestens 50 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind und mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erfolgte,
- mit einer Schmelztemperatur T_M im Bereich von 65°C bis 170°C,
- wobei die Schmelztemperatur T_M durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach ISO-Norm 3146 durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/min einer vorher aufgeschmolzenen Probe bestimmt und in °C gemessen wird und das Maximum der erhaltenen Kurve darstellt,
- wobei sich die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in
- von 65 bis 85 Gew.-% einer Hauptkomponente A,
- von 10 bis 35 Gew.-% einer Nebenkompone nte B und
- von 0 bis 25 Gew.-% einer Nebenkompone nte C
- zerlegen läßt,
- wobei man zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C eine TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durchführt, bei der man die Polymerisate zunächst in siedendem Xylol löst, anschließend die Lösung mit einer Kühlrate von 10°C/h auf 25°C abkühlt und dann mit steigender Temperatur zunächst den bei der Temperatur (T_M/2)+7,5°C in Xylol löslichen Anteil der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung löst und vom verbleibenden Feststoff abtrennt und anschließend mit steigender Temperatur bei allen höheren Temperaturen 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C und 125°C die im Temperaturintervall zwischen dieser Elutionstemperatur und der vorhergehenden Elutionstemperatur löslichen Fraktionen eluiert und diejenigen Fraktionen bei der weiteren Auswertung berücksichtigt, deren Masseanteil an der eingewogenen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-% beträgt, und von allen zu berücksichtigenden Frak-

tionen die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol mißt,

5 und die Hauptkomponente A von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\,000$ g/mol aufweisen,

10 die Nebenkompente B von der Fraktion gebildet wird, die bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert wird, und

15 die Nebenkompente C von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000$ g/mol aufweisen.

2. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei mindestens 85 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind.

20

3. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese durch Homopolymerisation von Propylen oder durch Copolymerisation von Propylen und Ethylen hergestellt wurde.

25

4. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Polymerisation der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nur durch Metallocenkatalysatoren erfolgte.

30

5. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei als Metallocen mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe

35 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methylbenz[e]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-indenyl)zirkoniumdichlorid und

45 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-indenyl)(2-methyl-4[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-

zirkoniumdichlorid
verwendet wurde.

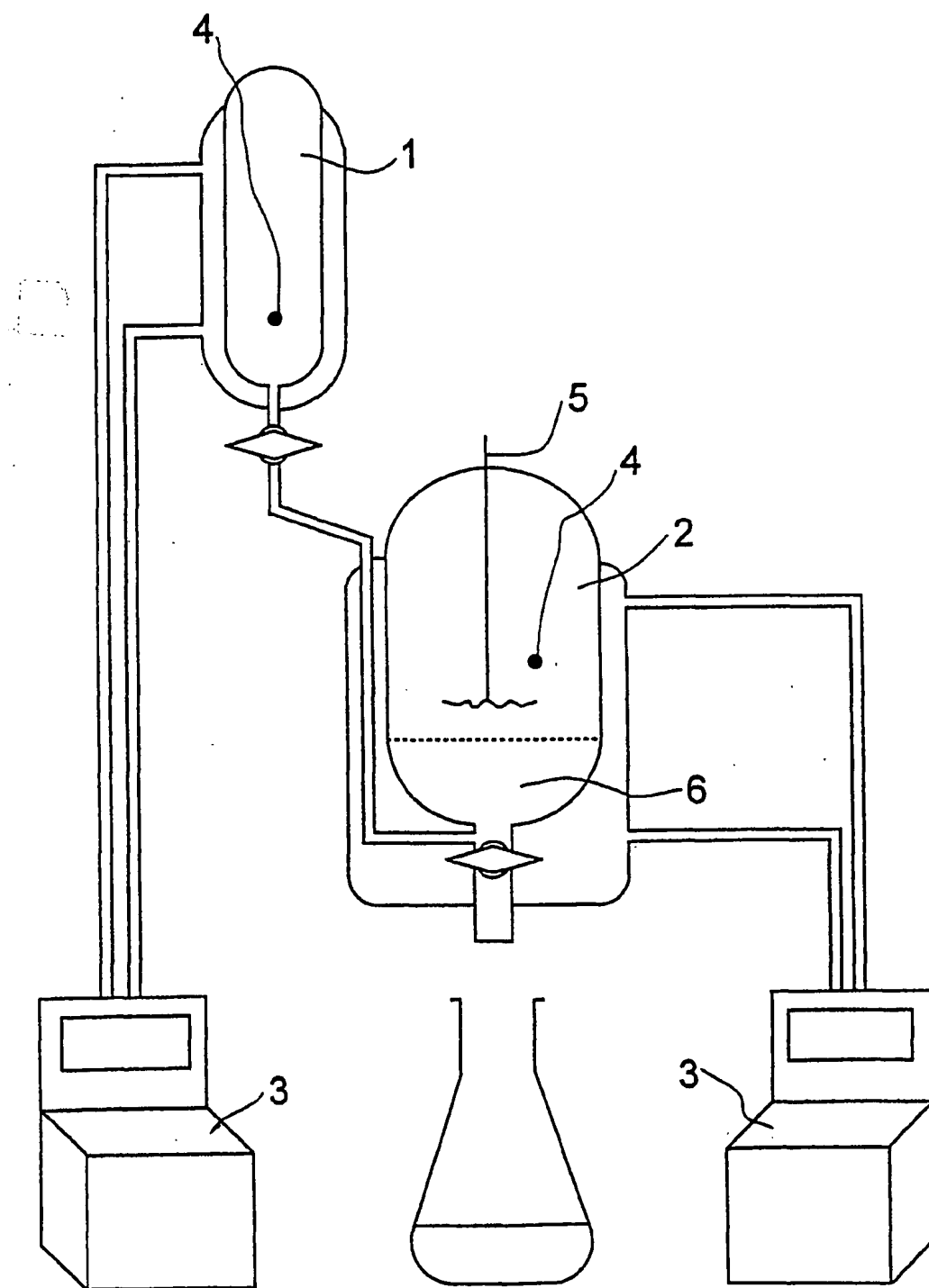
6. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den
5 Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Schmelztemperatur T_M im Bereich
von 135°C bis 165°C liegt.
7. Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpoly-
merisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
10 gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem enthaltend min-
destens zwei Metallocen-Verbindungen verwendet und in einem
einzelnen Reaktor polymerisiert.
8. Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpoly-
merisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
15 gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem mit nur einer
Metallocen-Verbindung verwendet und in einer Reaktorkaskade
aus mindestens zwei Reaktoren polymerisiert.
- 20 9. Verwendung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammen-
setzung nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von
Folien, Fasern oder Formkörpern.
10. Folien, Fasern oder Formkörper enthaltend eine teilkristal-
line Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen
25 1 bis 6.
11. Biaxial gereckte Folien aus der teilkristallinen Propylen-
polymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, die
30 ein Reckverhältnis von mindestens 1:3 in der Längsrichtung
und von mindestens 1:5 in der Querrichtung aufweisen.

35

40

45

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/06 C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 887 357 A (BASF AG) 30 December 1998 (1998-12-30) page 3, line 17 -page 4, line 31 page 7, line 28 -page 8, line 30; claims; examples ---	1-4,6, 9-11
X	WO 98 59002 A (BOREALIS AS ;MALM BO (FI); KAUNO ALASTALO (FI); PITKANEN PAIVI (FI) 30 December 1998 (1998-12-30) claims; examples; tables ---	1-4,6, 9-11
X	EP 0 643 100 A (BASF AG) 15 March 1995 (1995-03-15) claims 1,4,7,8 ---	1-7,9-11
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2001

Date of mailing of the international search report

23/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12511

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 20225 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 4 July 1996 (1996-07-04) page 9, line 23 -page 10, line 5; claims; examples; tables ----	1-4,6-8
X	WO 99 58587 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18 November 1999 (1999-11-18) cited in the application page 16, line 11 -page 19, line 24; claims ----	1-6,8-11
X	WO 98 10016 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application page 2, line 4 - line 27 page 11, line 1 -page 13, line 18 page 22, line 17 -page 27, line 2; claims ----	1-11
X	WO 98 56580 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 17 December 1998 (1998-12-17) claims 17,18 ----	10,11
X	EP 0 444 671 A (HIMONT INC) 4 September 1991 (1991-09-04) claims -----	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/12511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0887357 A	30-12-1998	DE 19726796 A JP 11080245 A	07-01-1999 26-03-1999
WO 9859002 A	30-12-1998	FI 972714 A FI 972726 A FI 972727 A FI 972729 A AU 726669 B AU 7921398 A AU 8121198 A BR 9810290 A BR 9810625 A CN 1261390 T CN 1267310 T EP 0991679 A EP 0991719 A WO 9858971 A ZA 9805489 A AU 726554 B AU 7921098 A CN 1268959 T EP 0887379 A WO 9858975 A PL 337714 A ZA 9805490 A AU 7921198 A CN 1267311 T EP 0887380 A WO 9858976 A AU 7921298 A CN 1268146 T EP 0991684 A WO 9858977 A	25-12-1998 25-12-1998 25-12-1998 25-12-1998 16-11-2000 04-01-1999 04-01-1999 19-09-2000 25-07-2000 26-07-2000 20-09-2000 12-04-2000 12-04-2000 30-12-1998 20-01-1999 09-11-2000 04-01-1999 04-10-2000 30-12-1998 30-12-1998 28-08-2000 20-01-1999 04-01-1999 20-09-2000 30-12-1998 30-12-1998 04-01-1999 27-09-2000 12-04-2000 30-12-1998
EP 0643100 A	15-03-1995	DE 4330661 A DE 59403529 D ES 2104242 T JP 7149973 A US 5483002 A	16-03-1995 04-09-1997 01-10-1997 13-06-1995 09-01-1996
WO 9620225 A	04-07-1996	IT MI942566 A IT MI942567 A CA 2183419 A CN 1147822 A DE 69518830 D EP 0745099 A ES 2151084 T JP 9509982 T US 6107431 A US 5747621 A	20-06-1996 20-06-1996 04-07-1996 16-04-1997 19-10-2000 04-12-1996 16-12-2000 07-10-1997 22-08-2000 05-05-1998
WO 9958587 A	18-11-1999	EP 1078009 A	28-02-2001
WO 9810016 A	12-03-1998	CN 1229420 A EP 0923618 A JP 2001500176 T	22-09-1999 23-06-1999 09-01-2001
WO 9856580 A	17-12-1998	IT MI971381 A	14-12-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9856580 A		AU 7918498 A	30-12-1998
		EP 0920380 A	09-06-1999
		JP 2000516874 T	19-12-2000
		NO 990641 A	11-02-1999
		US 6159587 A	12-12-2000
EP 0444671 A	04-09-1991	IT 1240417 B	15-12-1993
		AT 121759 T	15-05-1995
		AU 637869 B	10-06-1993
		AU 7131591 A	29-08-1991
		BR 9100793 A	05-11-1991
		CA 2037264 A	29-08-1991
		CN 1054428 A, B	11-09-1991
		DE 69109156 D	01-06-1995
		DE 69109156 T	26-10-1995
		DK 444671 T	26-06-1995
		ES 2071851 T	01-07-1995
		FI 910953 A	29-08-1991
		HU 56860 A	28-10-1991
		JP 3100651 B	16-10-2000
		JP 6025439 A	01-02-1994
		KR 191185 B	15-06-1999
		MX 24715 A, B	28-02-1994
		NO 910772 A	29-08-1991
		PT 96878 A	31-10-1991
		RU 2085560 C	27-07-1997
		US 5286552 A	15-02-1994
		ZA 9101288 A	27-11-1991

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12511

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

EPO-Internal. WPI Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 887 357 A (BASF AG) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Seite 3, Zeile 17 -Seite 4, Zeile 31 Seite 7, Zeile 28 -Seite 8, Zeile 30; Ansprüche; Beispiele ---	1-4, 6, 9-11
X	WO 98 59002 A (BOREALIS AS ;MALM BO (FI); KAUNO ALASTALO (FI); PITKANEN PAIVI (FI) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Ansprüche; Beispiele; Tabellen ---	1-4, 6, 9-11
X	EP 0 643 100 A (BASF AG) 15. März 1995 (1995-03-15) Ansprüche 1,4,7,8 ---	1-7, 9-11
	--- -/--	

X Siehe Anhang Patentfamilie

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

23/03/2001

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12511

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 20225 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 4. Juli 1996 (1996-07-04) Seite 9, Zeile 23 -Seite 10, Zeile 5; Ansprüche; Beispiele; Tabellen ---	1-4,6-8
X	WO 99 58587 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18. November 1999 (1999-11-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 16, Zeile 11 -Seite 19, Zeile 24; Ansprüche ---	1-6,8-11
X	WO 98 10016 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12. März 1998 (1998-03-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 4 - Zeile 27 Seite 11, Zeile 1 -Seite 13, Zeile 18 Seite 22, Zeile 17 -Seite 27, Zeile 2; Ansprüche ---	1-11
X	WO 98 56580 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 17. Dezember 1998 (1998-12-17) Ansprüche 17,18 ---	10,11
X	EP 0 444 671 A (HIMONT INC) 4. September 1991 (1991-09-04) Ansprüche -----	10,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0887357 A	30-12-1998	DE 19726796 A	07-01-1999
		JP 11080245 A	26-03-1999
WO 9859002 A	30-12-1998	FI 972714 A	25-12-1998
		FI 972726 A	25-12-1998
		FI 972727 A	25-12-1998
		FI 972729 A	25-12-1998
		AU 726669 B	16-11-2000
		AU 7921398 A	04-01-1999
		AU 8121198 A	04-01-1999
		BR 9810290 A	19-09-2000
		BR 9810625 A	25-07-2000
		CN 1261390 T	26-07-2000
		CN 1267310 T	20-09-2000
		EP 0991679 A	12-04-2000
		EP 0991719 A	12-04-2000
		WO 9858971 A	30-12-1998
		ZA 9805489 A	20-01-1999
		AU 726554 B	09-11-2000
		AU 7921098 A	04-01-1999
		CN 1268959 T	04-10-2000
		EP 0887379 A	30-12-1998
		WO 9858975 A	30-12-1998
		PL 337714 A	28-08-2000
		ZA 9805490 A	20-01-1999
		AU 7921198 A	04-01-1999
		CN 1267311 T	20-09-2000
		EP 0887380 A	30-12-1998
		WO 9858976 A	30-12-1998
		AU 7921298 A	04-01-1999
		CN 1268146 T	27-09-2000
		EP 0991684 A	12-04-2000
		WO 9858977 A	30-12-1998
EP 0643100 A	15-03-1995	DE 4330661 A	16-03-1995
		DE 59403529 D	04-09-1997
		ES 2104242 T	01-10-1997
		JP 7149973 A	13-06-1995
		US 5483002 A	09-01-1996
WO 9620225 A	04-07-1996	IT MI942566 A	20-06-1996
		IT MI942567 A	20-06-1996
		CA 2183419 A	04-07-1996
		CN 1147822 A	16-04-1997
		DE 69518830 D	19-10-2000
		EP 0745099 A	04-12-1996
		ES 2151084 T	16-12-2000
		JP 9509982 T	07-10-1997
		US 6107431 A	22-08-2000
		US 5747621 A	05-05-1998
WO 9958587 A	18-11-1999	EP 1078009 A	28-02-2001
WO 9810016 A	12-03-1998	CN 1229420 A	22-09-1999
		EP 0923618 A	23-06-1999
		JP 2001500176 T	09-01-2001
WO 9856580 A	17-12-1998	IT MI971381 A	14-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9856580 A		AU 7918498 A	30-12-1998
		EP 0920380 A	09-06-1999
		JP 2000516874 T	19-12-2000
		NO 990641 A	11-02-1999
		US 6159587 A	12-12-2000
EP 0444671 A	04-09-1991	IT 1240417 B	15-12-1993
		AT 121759 T	15-05-1995
		AU 637869 B	10-06-1993
		AU 7131591 A	29-08-1991
		BR 9100793 A	05-11-1991
		CA 2037264 A	29-08-1991
		CN 1054428 A,B	11-09-1991
		DE 69109156 D	01-06-1995
		DE 69109156 T	26-10-1995
		DK 444671 T	26-06-1995
		ES 2071851 T	01-07-1995
		FI 910953 A	29-08-1991
		HU 56860 A	28-10-1991
		JP 3100651 B	16-10-2000
		JP 6025439 A	01-02-1994
		KR 191185 B	15-06-1999
		MX 24715 A,B	28-02-1994
		NO 910772 A	29-08-1991
		PT 96878 A	31-10-1991
		RU 2085560 C	27-07-1997
		US 5286552 A	15-02-1994
		ZA 9101288 A	27-11-1991